

# pilas y acumuladores comerciales (I)

## sistemas primarios

En los últimos años se han comercializado un gran número de pilas diferentes acorde en muchos casos con la diversificación de equipos electrónicos portátiles, y en otros buscando nuevas áreas de aplicación.

Se presenta un estudio comparativo de pilas comerciales resaltando sus características, relación calidad-precio y campo de aplicación. Se pretende así orientar en la elección de un sistema para una aplicación determinada o en las precauciones de manejo de sistemas ya existentes.

J.M. Otón, I. Ojeda y J.A. Martín-Pereda

---

### BATTERIES AND ACCUMULATORS. PRIMARY SYSTEMS

#### A market survey (first part)

*In the last few years, the appearance of many different portable electronic systems has led to the development of new types of batteries, trying to meet their requirements; in some instances, moreover, new applications have been proposed.*

*A comprehensive study of commercialized primary batteries is presented, showing their performances and behaviors. It may be helpful to select a battery that suites the characteristics needed for specific application.*

---

### INTRODUCCION

Hace ya bastantes años que se vienen utilizando baterías eléctricas como fuentes portátiles de energía o como fuentes fijas de corriente continua. Dos sistemas, la pila seca clásica para aplicaciones de bajo consumo y el acumulador de plomo para automóviles, son conocidos por el gran público desde hace varias décadas. Se podría haber pensado que era ésta un área donde las necesidades estaban cubiertas por los sistemas ofertados, estando éstos destinados a jugar el papel de hermana menor o «cenicienta» dentro de las fuentes de suministro eléctrico.

Sin embargo, en la última década hemos asistido a una auténtica invasión de nuevos tipos de baterías (\*) de distintos tamaños, formas, tensiones nominales y prestaciones que hubiera resultado impensable tan sólo quince años atrás. Una de las mayores causas de este resurgimiento ha

sido la progresiva miniaturización y consecuente disminución de consumo de los equipos electrónicos que han llegado a formar parte de nuestra vida diaria. Una familia media en la actualidad puede tener en casa 4 ó 5 tipos diferentes de pilas a poco que posean una cámara fotográfica (pila de mercurio) con flash (alcalinas), algún reloj digital (mercurio, óxido de plata), una calculadora (acumulador níquel-cadmio) y un transistor (Leclanché hermética). Quizá esta familia se haya extrañado por tal variedad y le haya llamado la atención sobre todo la disparidad y el alto precio comparativo de estos extraños nuevos tipos de pilas; este dato, sin embargo, es sólo parcialmente cierto.

Cuando se piensa que una pila de litio, por ejemplo, dura veinte veces más que una pila Leclanché clásica y además no tiene prácticamente autodescarga ni posibilidad de fugas, se comprende que su mayor precio se puede ver compensado y a veces superado con creces por sus prestaciones.

Pero las baterías no sólo han acompañado a la Electrónica en su espectacular desarrollo reciente. Actualmente se piensa en aplicaciones de las mismas tan dispares como su utilización en tracción (automóviles eléctricos), control cíclico de demanda eléctrica, acumulación de energía procedente de fuentes alternativas (solar, eólica) o transformación directa de combustibles en energía eléctrica (pilas de combustible). No es muy difícil predecir que en los próximos años se producirá un aumento y diversificación de la oferta de baterías ampliando cada vez más sus campos de aplicación.

El propósito de estos artículos es hacer una descripción lo más exhaustiva posible de los diferentes tipos de baterías comercialmente disponibles en la actualidad, que permita por una parte conocer las características y precauciones de manipulación de equipos o sistemas que las incorporan y por otra seleccionar el tipo de batería más indicado para una aplicación concreta que se desee realizar. Para ello, tras una breve introducción al fundamento teórico de una batería, se describirán las características más relevantes o que afecten a las cualidades de un sistema determinado, pasando a continuación a comentar los sistemas primarios (las pilas)

---

(\*) A lo largo de este artículo se utilizará el término «batería» en el sentido global de sistema capaz de transformar energía química en energía eléctrica. Se llamará «acumulador» a la batería diseñada específicamente para ser recargable y «pila» a aquella concebida para un solo ciclo de descarga.

existentes actualmente. En un próximo capítulo abordaremos los acumuladores y sistemas especiales.

## FUNDAMENTO TEORICO

Parece ser que las pilas, «descubiertas» por Volta y Galvani a finales del siglo XVIII, eran conocidas desde bastante antes. La primera evidencia se tuvo hace unos 30 años en unas excavaciones próximas a Bagdad, donde se encontraron los restos de una ciudad parta, pueblo éste que dominó la región entre el 250 a.C. y el 224 d.C. Allí el arqueólogo alemán Wilhem König encontró una serie de recipientes de arcilla que contenían una delgada lámina de cobre soldada

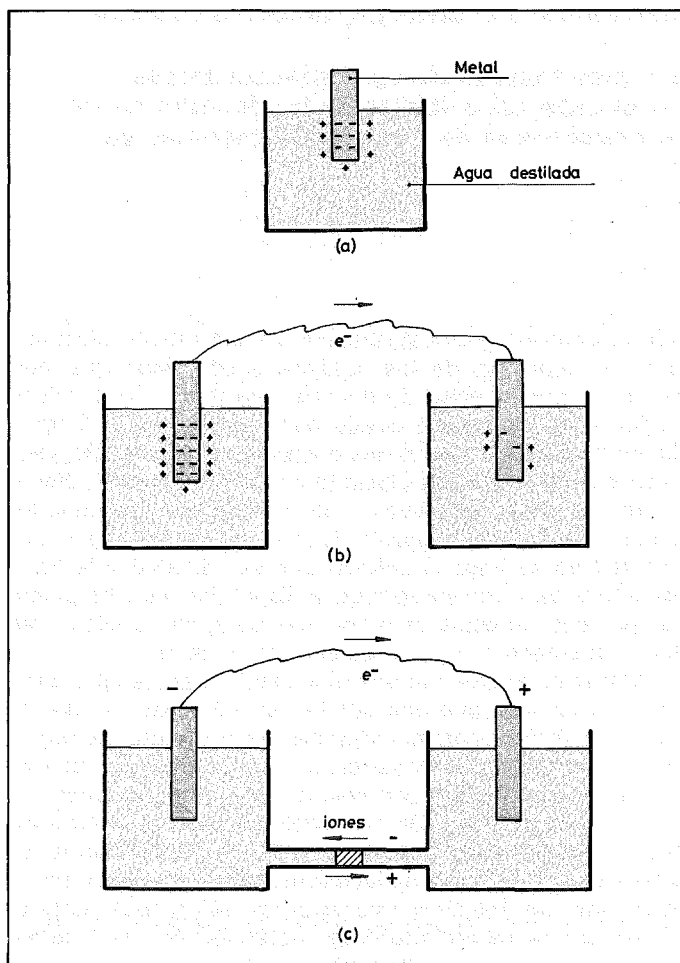


Figura 1. Funcionamiento de una pila.

como un cilindro de  $1 \times 2,5$  cm. El material de la soldadura era 60 % estaño y 40 % plomo. La base del cilindro era un disco de cobre aislado con una capa de asfalto (el «bitumen» bíblico, que usó Noé en la construcción del Arca). La parte superior se cerraba con un tapón de asfalto agujereado por el que asomaba un bastoncillo de hierro. Es significativo anotar que los recipientes se encontraron en la que fue aparentemente la choza del brujo del lugar.

De vuelta a Berlín, el mismo König descubrió en su Museo Arqueológico una serie de piezas separadas —discos de cobre, cilindros, bastoncillos, tapones de asfalto— con las que podían montarse no menos de diez células como las halladas en Iraq. Algunos años después Willard Gray, de

General Electric, construyó réplicas de los vasos de König demostrando que podían funcionar como pilas eléctricas.

Cuando se introduce una barra de metal en agua o una disolución salina, una muy pequeña cantidad de átomos del metal pasan a la disolución en forma de iones, quedando por tanto (figura 1a) cargado el metal negativamente. El fenómeno, conocido como presión electrolítica de disolución, fue enunciado por Nernst en 1889 y comprobado experimentalmente utilizando un isótopo radiactivo de la plata. El tránsito de iones se detiene rápidamente al formarse una doble capa eléctrica que contrarresta la tendencia a la disolución.

Distintos metales alcanzan distintos puntos de equilibrio, quedando por tanto cargados más o menos negativamente. Si conectamos eléctricamente dos barras de metales distintos habrá (figura 1b) un tránsito de electrones de la barra más negativa a la más positiva. De nuevo el fenómeno se detiene casi al instante alcanzando un nuevo punto de equilibrio cuando la carga de las barras se compensa con la polarización de los electrodos respecto a sus disoluciones. El resultado es, por consiguiente, un pequeño pulso eléctrico que bastantes de nosotros hemos descubierto dolorosamente al tocar con un cuerpo metálico (un tenedor, la envoltura de una chocolatina) una muela empastada.

Para conseguir un funcionamiento continuo del sistema tendremos (figura 1c) que despolarizarlo. Esto se consigue permitiendo el tránsito de iones de una a otra disolución. El tránsito, sin embargo, no puede ser indiscriminado ya que la presencia de iones de la barra que hace de electrodo positivo sobre la barra negativa produciría una reacción de oxidación-reducción interna que destruiría la pila. Para evitar que las disoluciones se mezclen y permitir sin embargo un paso preferencial de iones (negativos hacia el polo negativo y positivos en sentido contrario), la conexión se realiza por medio de un puente salino obstruido con un separador (un trozo de algodón por ejemplo) que permita el paso de iones pero dificulte la mezcla de disoluciones. En resumen, el puente salino cierra el circuito siendo la conducción eléctrica de tipo electrónico en la parte externa y de tipo iónico en el electrolito.

Durante el funcionamiento, la barra negativa va pasando a la disolución en forma de iones en tanto que los iones del electrodo positivo se van recolectando sobre el mismo. La duración de la pila estará limitada por la destrucción (disolución) de la barra negativa o el agotamiento de los iones de la positiva.

El sistema puede ser simplificado al máximo utilizando dos metales distintos (por ejemplo, una moneda de aluminio y otra de cobre) separadas por un papel humedecido. Se pueden medir así diferencias de potencial del orden de 0,5 a 1 voltio. Evidentemente, la diferencia con una pila comercial estriba en la intensidad de corriente: la corriente típica así obtenida es del orden de 0,1 mA. En todo caso, este tipo de sistemas son importantes en otras áreas de estudio, especialmente en procesos de corrosión.

En un sistema teórico como el descrito anteriormente, si se aplica una tensión en bornes opuesta a la del sistema y ligeramente superior a la misma, la reacción transcurre en sentido contrario, o, dicho de otra manera, la batería se recarga. La reversibilidad es así una característica común a la práctica totalidad de sistemas electroquímicos, pudiendo en principio cualquiera de ellos ejecutar ciclos de carga y descarga sucesivos. La diferencia entre pila y acumulador establecida al principio no es, por tanto, a nivel teórico, sino que procede más bien de la factibilidad práctica de recarga en cada sistema.

## CARACTERISTICAS DE LAS PILAS COMERCIALES

Como se ha visto anteriormente, cualquier pareja de elementos químicos puede, en principio, utilizarse para la construcción de una batería. Sin embargo, el número de elementos usados normalmente como cátodos o ánodos no pasa de la decena. La razón es la mayor parte de las veces de orden tecnológico: muy pocos pares son capaces de dar baterías de prestaciones aceptables. En otros casos son motivos económicos los que inducen a desechar un determinado sistema o a dedicarlo exclusivamente a aplicaciones especiales (militares, satélites) en las que el factor económico es secundario.

Las prestaciones de una pila determinada están caracterizadas por una serie de parámetros que veremos a continuación. Hay otros factores que son comunes a todas las pilas comerciales. Por ejemplo, la práctica totalidad utilizan electrolitos embebidos en un soporte formando una pasta que impide el «derramamiento» del líquido. El término «pila seca» comúnmente usado es incorrecto en el sentido de que en realidad los sistemas sí llevan líquidos en mayor o menor cantidad (si bien han aparecido hace poco baterías de electrolito sólido, es decir, realmente secas).

Otro factor común a las pilas más corrientes es la ausencia de puente salino, responsable de la mayor parte de la resistencia interna de la batería, y su sustitución por una membrana separadora más o menos porosa, o, en el mejor de los casos, su eliminación. La eliminación es factible cuando las reacciones catódica y anódica se realizan con reactantes y productos sólidos, por lo que desaparece el peligro de cortocircuito interno. La eliminación del puente salino permite reducir drásticamente la resistencia interna, como ya se ha dicho, circunstancia aprovechada en los sistemas que requieren regímenes de descarga muy altos (acumuladores de automóvil, por ejemplo).

Otros factores comunes a las pilas comerciales son: Utilización de un electrolito común único; alta concentración iónica del electrolito para reducir la resistencia interna y elevada superficie de los electrodos para disminuir la densidad de corriente, facilitando la no polarización del sistema.

Entre las características diferenciadoras que determinan la bondad de una pila se pueden destacar:

### a) Curva de descarga

Es la representación tensión-tiempo durante la descarga de la pila. Como tal, es uno de los factores más relevantes en la caracterización de una pila. Depende, entre otros, del régimen de descarga, de si ésta continua o por etapas, y de la temperatura.

Se puede decir que todas las pilas comerciales funcionan bien a bajos y medios regímenes de descarga y temperaturas normales de funcionamiento; sin embargo aparece una distinción clara entre ellas en alto régimen. Por otra parte, se puede estudiar la descarga continua o intermitente, siendo importante en este último caso el tiempo de recuperación. Aparecen también diferencias notables entre pilas en funcionamiento a altas y bajas temperaturas.

Idealmente una pila debiera tener una curva de descarga plana y constante durante toda su vida hasta el agotamiento. Las pilas de mercurio y de óxido de plata son las que mejor perfil presentan, al menos en medio y bajo régimen. En la figura 2 se muestran las curvas de descarga de las pilas comerciales más comunes, normalizadas a un mismo tamaño.

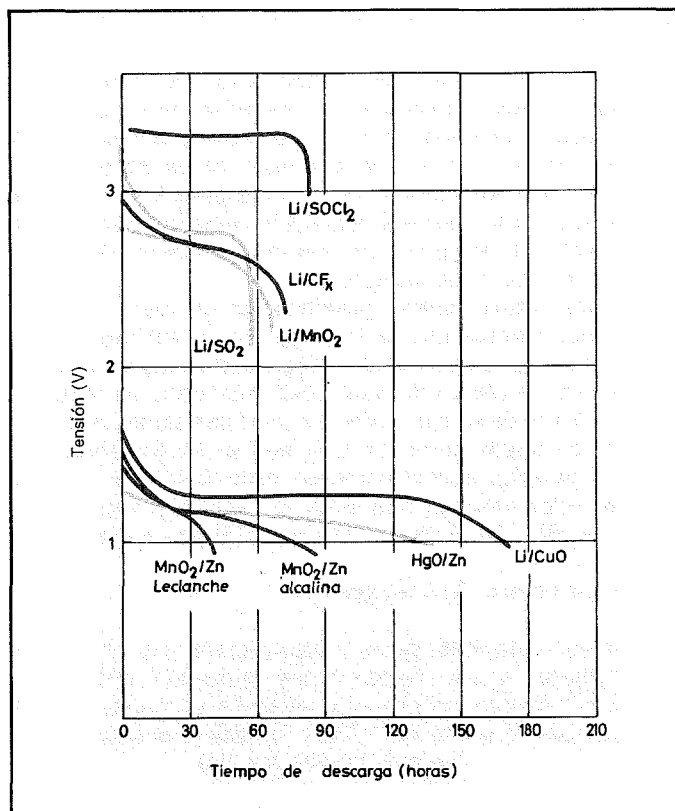


Figura 2. Curvas de descarga de varios sistemas comerciales primarios.

La curva de descarga varía también, dentro de un mismo sistema, con su tamaño y forma. Este punto es particularmente notable en el caso de los acumuladores, como se verá.

### b) Densidad de energía

Es un parámetro que reviste gran importancia en bastantes aplicaciones. La densidad de energía se expresa en forma de energía por unidad de volumen o energía por unidad de peso (W hora/litro o W h/kg típicamente), por existir aplicaciones en las que el factor crítico es el peso de la batería (cápsulas espaciales, por ejemplo) y otras en que es de mayor relevancia un volumen mínimo (marcapasos, relojes digitales). Las pilas de litio, son, con mucho, las de mayor densidad de energía, llegando a alcanzar  $400 \text{ Wh kg}^{-1}$  y  $800 \text{ Wh l}^{-1}$ .

En algunos casos se expresa la densidad de energía en forma de energía por unidad de superficie. Es útil, por ejemplo, cuando se dispone de un sistema de acumuladores instalados en una sala; en todo caso es fácil calcular su equivalencia en energía/volumen sin más que conocer las características de las unidades a instalar.

### c) Vida de almacenamiento: autodescarga

Las pilas en general experimentan una pérdida de capacidad que puede llegar al agotamiento, sin llegar a conectarse. La vida de almacenamiento de las pilas es muy variada y resulta importante en dos aspectos: la comercialización y la utilización en sistemas de uso esporádico (alarmas, equipos de emergencia).

La autodescarga de una pila depende, al margen del sistema de que se trate, de una serie de condiciones ambientales, principalmente la temperatura y la humedad.

Un tercer factor que puede ser causa de una autodescarga

es la aparición de reacciones laterales. Hay que tener en cuenta que todos los componentes anódicos o catódicos influyen en los potenciales respectivos de uno u otro electrodo. Si existen impurezas susceptibles de ser oxidadas o reducidas se dará una reacción lateral que conducirá a una autodescarga o, incluso, al deterioro de la batería. Los fabricantes han aprendido a ser cuidadosos en la elección de materiales y control de impurezas de los mismos, a sabiendas que la calidad del producto terminado puede depender grandemente de estos aspectos.

Una pila actual, barata, guardada en un lugar seco sin demasiadas alteraciones de temperatura no suele presentar problemas de almacenamiento entre seis meses y un año. Un acumulador de plomo de automóvil muestra unas pérdidas del 10 al 15 % de su capacidad en unas tres semanas; a este respecto se puede comentar que existen acumuladores de plomo diseñados específicamente para mantener la carga (los llamados «charge retaining» o tipo CR) capaces de retener un 85–90 % de su carga al cabo de un año.

#### d) Temperatura de trabajo

La mayor parte de las pilas comerciales han sido diseñadas para trabajar a una temperatura ambiente óptima de 20–25°C; existen no obstante sistemas especiales, sobre todo los basados en electrolitos fundidos, que requieren para su funcionamiento temperaturas muy elevadas (por ejemplo, la batería sodio-azufre funciona a 300–350°C).

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, la temperatura afecta a la vida de almacenamiento y a la curva de descarga de la batería; la capacidad total se ve también afectada si el trabajo de la pila se realiza a bajas temperaturas, mientras que las temperaturas altas incrementan la autodescarga y la difusión, pueden producir pérdidas de humedad del electrolito y corrosión de electrodos y, en último término, destruyen la pila.

Cuando una pila se enfría lentamente, su resistencia interna va creciendo gradualmente, hasta un punto en que se detecta un aumento brusco de la resistencia. Se explican los dos fenómenos considerando que el descenso de temperatura disminuye la movilidad iónica y aumenta la viscosidad en el interior de la pila. El aumento brusco corresponde a la solidificación del electrolito.

Cuando se desea diseñar una pila que trabaje a baja temperatura se le suelen agregar anticongelantes y electrolitos de alta movilidad (cloruro de litio, por ejemplo). Se han descrito pilas Leclanché modificadas por este sistema capaces de funcionar a –40°C con capacidad entre el 10 y el 20 % de la que muestran a 21°C.

Por el contrario, un aumento de temperatura acorta la vida de la pila, con independencia de si ésta está en funcionamiento o no. Por ejemplo, una pila Leclanché típica pierde un 10 % de su carga tres veces más rápido a 32°C que a 21°C. Una exposición prolongada a temperaturas superiores a 50°C descarga totalmente la pila.

Anotemos aquí la utilización de pilas de magnesio en la guerra de Vietnam; las condiciones de humedad y temperatura del sudeste asiático impiden el uso de pilas Leclanché usuales.

La pila de magnesio tiene unas prestaciones ligeramente superiores a la de cinc, sobre todo en lo referente a vida de almacenamiento (85 % de capacidad a los dos años en ambientes normales) y autodescarga en condiciones extremas, lo que las hace aconsejables para bastantes aplicaciones, militares entre otras. Su precio, como se puede imaginar, es también bastante mayor.

#### e) Sobretensión

Las sustancias formadas en los electrodos al realizar una electrólisis tienden a pasar de nuevo al estado iónico, y constituyen, en contacto con la disolución, una pila cuya diferencia de potencial se opone a la tensión aplicada. Esta es la razón por la que la tensión necesaria para hacer una electrólisis sea superior a la teórica calculada a partir de los potenciales estándar del ánodo y cátodo.

Idéntico razonamiento se puede aplicar a la descarga de una pila, obteniendo tensiones de trabajo inferiores a las teóricas. En un acumulador, por tanto, la descarga se realiza con tensiones inferiores a la carga, como se verá en otra parte.

La sobretensión depende fundamentalmente de la naturaleza y estado de los electrodos, y de la densidad de corriente (intensidad por unidad de superficie electródica). Aunque aparentemente es un fenómeno indeseable, resulta muy útil para evitar o paliar la descarga de gases, primordialmente oxígeno y/o hidrógeno del agua del electrolito; muchas pilas comerciales llevan electrodos modificados que incrementan su sobretensión de hidrógeno u oxígeno impidiendo la descarga de estos gases.

#### f) Otras características

Otros factores que pueden resultar importantes a la hora de caracterizar un sistema se refieren a los reactantes y productos implicados, así como a la posibilidad de vertidos y/o fugas del sistema.

Existen sistemas en los que los productos de reacción ocupan más volumen que los reactantes, pudiendo darse el caso de que la pila se hinche y llegue a romperse. Las pilas actuales suelen tener en estos casos una cámara y/o una válvula de seguridad que permite la salida de gases y/o un blindaje apropiado que haga remota la posibilidad de fugas.

Otro factor a tener en cuenta en este contexto es la temperatura de trabajo o almacenamiento, que puede llegar a causar la evaporación parcial del disolvente aumentando el peligro de escapes (es muy raro que estalle una pila, excepto si la echamos al fuego, aunque no disponga de válvula).

Otro aspecto que puede hacer aconsejable un sistema es su posibilidad de miniaturización. Esta característica es la que ha provocado el desarrollo de una serie de pilas que no eran en principio económicamente competitivas con los dos o tres sistemas de más bajo precio; las pilas de óxido de plata son un buen ejemplo de ello.

### TIPOS DE PILAS COMERCIALES

Se exponen a continuación los tipos más comunes de pilas comerciales resaltando sus características y aplicaciones más notables. En la tabla resumen del final del capítulo se exponen las cualidades más importantes de forma que pueda darse una rápida comparación entre distintos tipos.

#### Pila Leclanché

El sistema electroquímico cinc/cloruro amónico/bióxido de manganeso fue inventado por Georges Leclanché en 1868. La primera pila seca basada en este sistema fue creada por Gassner en 1888. Este introdujo la novedad de convertir el ánodo de cinc en el recipiente cilíndrico de la pila. El sistema usado actualmente es cinc/cloruro amónico, cloruro

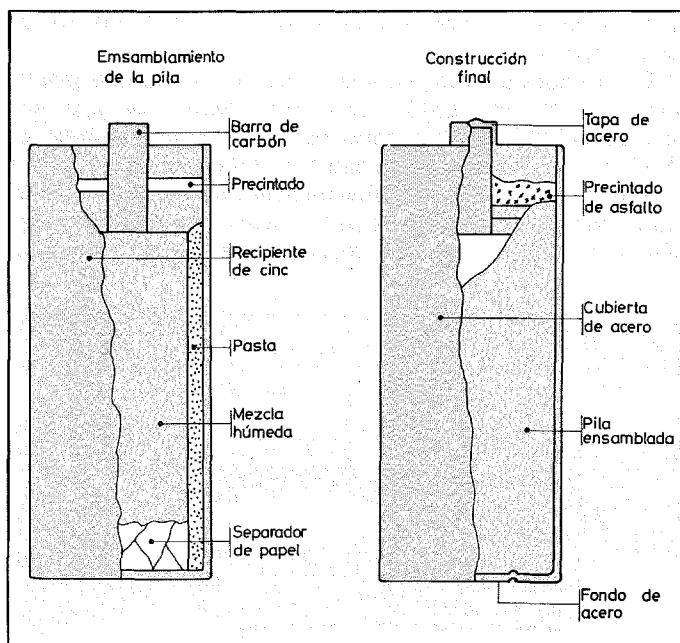


Figura 3. Sección transversal de una moderna pila Leclanché blindada.

de cinc/bióxido de manganeso, carbón. Un esquema de la pila puede verse en la figura 3.

Actualmente se suele comercializar la pila en forma blindada o hermética, que reduce el peligro de escapes a la vez que mejora la vida de almacenamiento en tres o cuatro veces.

Esta pila tiene unas prestaciones inferiores a la práctica totalidad de pilas comerciales actuales, pero sigue siendo con mucho la más utilizada debido a su menor precio. En el presente se observa una paulatina sustitución de la misma por otros sistemas, sobre todo en equipos de alto precio en los que el valor de la pila no es primordial, y en los casos que se requieran pilas en miniatura de alta fiabilidad (audífonos, marcapasos, etc.).

A pesar de todo la pila continúa utilizándose y es, con mucho, la más estudiada, habiendo aparecido centenares de modificaciones intentando mejorar las características y/o evitar alguno de sus defectos.

La pila Leclanché tiene problemas de funcionamiento a partir de 0°C y deja de funcionar a -20°C. Para ampliar este rango se cambia la fórmula del electrolito, como ya se comentó más arriba. Por otra parte, la capacidad de la pila no es un valor fijo, sino que varía con el régimen de descarga, tiempo en operación, temperatura y condiciones de almacenamiento. Este fenómeno, común a todas las pilas, es especialmente notable en la pila Leclanché.

La tensión de trabajo de esta pila cae gradualmente según se va descargando. Su curva de descarga, por consiguiente, es muy inclinada.

Una de las características más indeseables de esta pila es la perforación del recipiente que la contenía (el propio ánodo de cinc hasta hace poco) provocando el derramamiento de su contenido con el consiguiente deterioro del aparato en que estuviese colocada.

El fenómeno, conocido vulgarmente como «sulfatado» de la pila, ha sido paliado casi totalmente con la aparición de pilas blindadas como la de la figura 3.

### Pila alcalina

En 1949 aparecen los primeros modelos de esta pila; en

síntesis se diferencia de la pila Leclanché en el electrolito, que ahora es alcalino. El sistema utilizado es usualmente cinc/hidróxido potásico/bióxido de manganeso. En la figura 4 se puede apreciar un esquema de esta pila.

El ánodo de cinc se dispone a veces en forma de polvo inmerso en un electrolito gel con un delgado separador entre el ánodo y el cátodo.

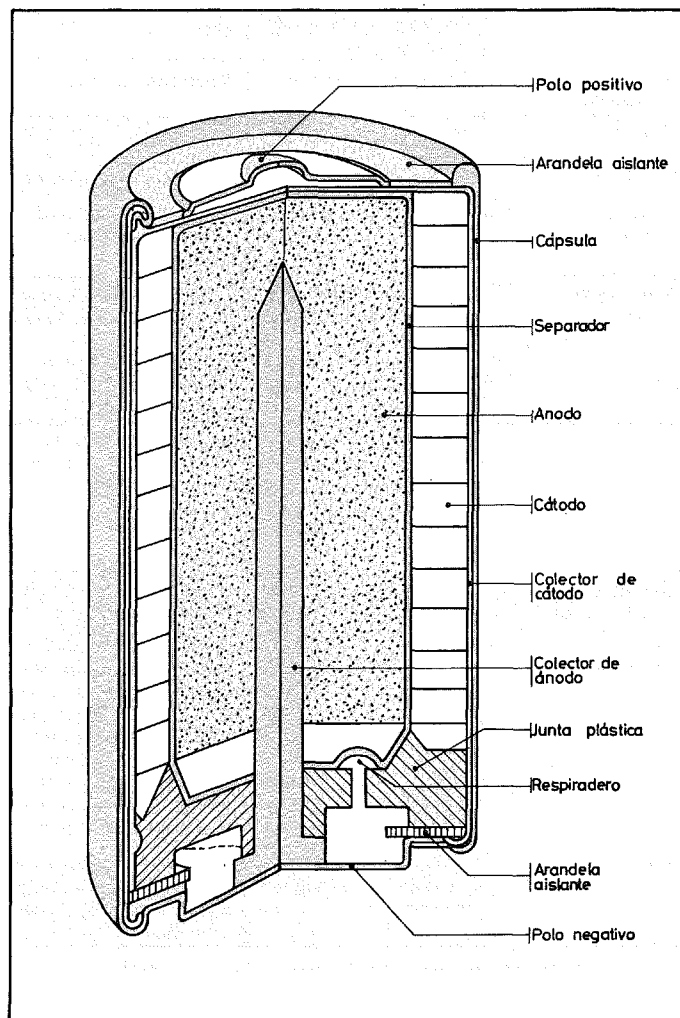


Figura 4. Pila alcalina.

La pila posee unas prestaciones mejores que la Leclanché en casi todos los aspectos (capacidad, curva de descarga, fugas, etc.) siendo su precio ligeramente superior al de aquella pero comparativamente inferior a la mayor parte del resto de sistemas. De hecho esta pila es el más serio competidor de la pila Leclanché en sus aplicaciones usuales, especialmente en aquellas en que se requieren unas prestaciones elevadas. Así se pueden destacar:

- a) *Hermeticidad.* Cámaras tomavistas, cámaras fotográficas con motor, televisores portátiles, pequeños ordenadores portátiles.
- b) *Duración mucho mayor en consumos elevados.* Taladros portátiles, pequeños electrodomésticos, grabadoras portátiles, máquinas de afeitar portátiles.
- c) *Curva de descarga más constante.* Calculadoras, pequeñas computadoras.
- d) *Capacidad de recuperación.* Flashes.

En la tabla 1 se puede ver un estudio comparativo entre las pilas Leclanché y alcalina.

	<i>Pila alcalina</i>	<i>Pila Leclanche</i>
Reactantes:	Bióxido de manganeso Cinc	Bióxido de manganeso Cloruro amónico Cinc
Productos:	Oxido de cinc Oxido de manganeso Electrones libres	Oxido de manganeso Agua Electrones libres
Electrodo positivo:	Anillos de mezcla muy comprimida introducidos a presión en el recipiente de acero.	Bobina de mezcla alrededor del carbón de la pila.
Electrodo negativo	Gel de polvo de cinc.	Recipiente de cinc.
Electrolito:	Hidróxido de potasio mezclado con el ánodo y el cátodo.	Cloruro de cinc más cloruro amónico mezclados solamente con el cátodo.
Separador:	Papel especial de fibra artificial.	Papel impregnado de electrolito.
Colector de corriente:	Clavo de latón introducido en el ánodo (gel de polvo de cinc). Exteriormente va soldado al fondo de la pila.	Barra de carbón poroso en contacto con el cátodo. Exteriormente va introducido a presión en la tapa de la pila.
Cierre:	Tapa de plástico con «ventanas de seguridad», para permitir la salida de gases (fundamentalmente hidrógeno).	Puede ser por asfalto, o por plástico, o combinación de ambos.
Elementos exteriores:	Tubo de carbón, recipiente metálico, tapa y fondo no presentan diferencias fundamentales entre las dos pilas.	
Observaciones:	El recipiente, es de acero, no interviene para nada en la reacción química, y por lo tanto, al terminar la vida útil, se encuentra en el mismo estado que en el momento de su fabricación.	El recipiente de cinc sirve para contener a la pila, y al mismo tiempo, uno de los componentes que reaccionan, y por tanto se destruye durante el uso de la pila, pudiendo llegar a perforarse.
	La reacción no produce líquidos.	La reacción produce agua como producto de desecho.

Tabla 1. Estudio comparativo entre las pilas Leclanché y alcalina.

## Pila de mercurio

La pila de mercurio fue inventada por Samuel Ruben en 1942, aunque el sistema en que se basa, cinc/hidróxido potásico/óxido de mercurio, fue ya presentado en 1884. El éxito de Ruben estribó en la disminución del desprendimiento de gases, que permitió la construcción de una precintada.

La disolución del cinc con el consiguiente desprendimiento de hidrógeno se evitó disponiendo el cinc en una amalgama concentrada y presaturando el electrolito con óxido de cinc para formar un cincato. De esta manera, al funcionar la pila, el ánodo de cinc se transforma en óxido de cinc que forma una pasta con electrolito.

El electrolito, por otra parte, no se altera ni se agota durante la descarga. Por consiguiente, la pila puede funcionar con un volumen pequeño de electrolito. Este hecho faculta la construcción de pilas de gran capacidad por unidad de volumen y, consecuentemente, la miniaturización del sistema. Es ahí donde la pila de mercurio ha encontrado su mayor aplicación: relojes digitales, cámaras fotográficas

y, en general, equipos en que se requiera que la pila ocupe poco espacio.

En la figura 5 se muestra la construcción de una pila de mercurio de tipo botón; se comercializan también con formas cilíndricas. El cátodo consiste en una mezcla de óxido de mercurio y grafito comprimido en forma de pastilla y colocada dentro del «botón» de acero niquelado. Se cubre con una capa permeable de papel resacaado o de un plástico sintético microporoso. La mayor parte del electrolito se

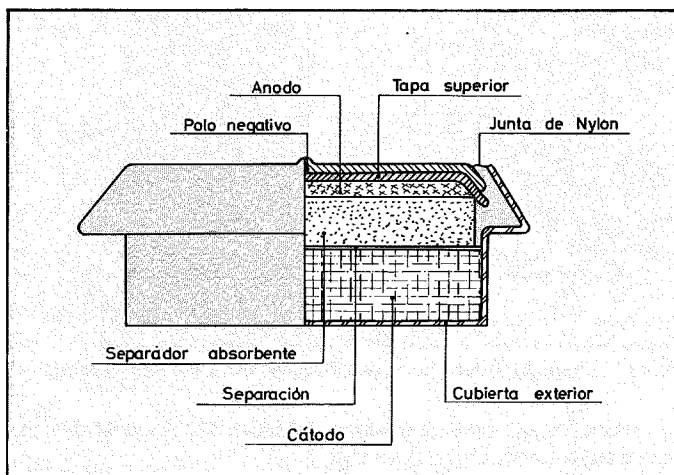


Figura 5. Pila de mercurio tipo botón.

mantiene en un relleno de algodón absorbente especial situado encima de la capa permeable. El ánodo se comprime también en forma de pastilla y está formado por cinc amalgamado. El electrodo negativo se compone de placas de estaño y níquel soldadas. La pila se cierra ajustando la cápsula sobre un anillo de goma o plástico. En algunas pilas la tableta de cinc se sustituye por una cinta arrollada en espiral en un papel absorbente. En la mayor parte hay exceso de óxido de mercurio para evitar la formación de gas al final de la descarga.

La pila de mercurio se caracteriza por tolerar regímenes de corriente, a igualdad de tamaño, muchos mayores que la Leclanché. Tiene una larga vida de almacenamiento y en recuperación tras una descarga es muy rápida. Sin embargo su capacidad decrece rápidamente por debajo de 10°C, lo que se ha intentado evitar con montajes especiales usados sobre todo en aplicaciones militares. Su curva de descarga para flujos de corriente baja y medios es excelente.

## Pila de óxido de plata

Su construcción es muy similar a la de la pila de mercurio, sustituyendo el material catódico por óxido de plata (I) u óxido de plata (II). El potencial en bornes es 1,5 y 1,8 voltios respectivamente.

Esta pila con ánodo esponjoso de cinc puede soportar corrientes muy fuertes, pudiendo descargarse eficientemente en una hora y ofreciendo un rendimiento satisfactorio en descarga a 10 minutos.

Las pilas de plata tienen un campo de aplicación similar al de las pilas de mercurio con unas prestaciones ligeramente superiores a éstas.

Son miniaturizables, con curva de descarga muy plana (la mejor quizá entre los sistemas corrientes). Tienen mejor comportamiento que las de mercurio a bajas temperaturas.

En cierto modo las pilas de plata se encuentran respecto a

	Material activo del electrodo positivo	Electrolito	Material activo del electrodo negativo	Tensión nominal (volts)	Densidad energía Wh/kg	Densidad energía Wh/l	Costo	Característica de alto régimen de descarga	Curva de descarga plana	Características a baja temperatura	Comentarios	Características a alta temperatura
<b>Baterías primarias</b>												
Pila Leclanche	MnO <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> Cl ZnCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub>	Zn Zn	1,5 1,5	20-50 20-50	40-100 40-100	E E	M E	M M	M R	R R	Peligro de fugas Mejor comportamiento en cuanto a fugas y en alto régimen de descarga.
Alcalina: dióxido de manganeso	MnO <sub>2</sub>	KOH (ZnO)	Zn	1,5	70-100	150-250	B	R	R	R	B	Adecuada para uso continuo en alto régimen. No tiene fugas
Mercurio	HgO	KOH ó NaOH (ZnO)	Zn	1,35	90-150	300-500	R	M	E	R	B	KOH-Altas prestaciones. NaOH-bajas prestaciones.
Oxido de plata	Ag <sub>2</sub> O AgO	KOH ó NaOH (ZnO)	Zn Zn	1,5 1,8	100 170	440 500	M M	E E	E E	B B	B B	La capacidad de la de AgO es mayor que la de Ag <sub>2</sub> O. Buen comportamiento a baja temperatura.
Cinc-aire	O <sub>2</sub> del aire absorbido por carbón activo	KOH (ZnO) ó NH <sub>4</sub> Cl	Zn Zn	1,3 1,4	50-100 50-100	70-160 70-160	B B	B R	E R	R R	R R	Principalmente con aire húmedo. Principalmente con aire seco. Para uso como pila de larga vida en audífonos.
Níquel-cinc	NiOOH	KOH (ZnO)	Zn	1,6	70-80	250	R	E	R	B	B	Se fabrica en tipo botón para calculadoras, cámaras.
<b>Baterías especiales</b>												
Activadas con agua	AgCl Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Agua de mar Agua de mar Agua de mar	Magnesio Magnesio Magnesio	1,7 1,3 2,4	112  122	150  115	M  R	E B R	R R R	E E E	B B B	Mejor que la de Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> pero más cara. Para radiosondas de medidas meteorológicas. Adecuada para señalizadores con LED por su alta tensión
Sistema alcalino	AgO	KOH	Zn	1,6			M	E	E	B	B	Utilización principal en misiles y armas especiales.
Batería de magnesio	MnO <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub> ó MgClO <sub>4</sub> + Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Magnesio	1,8			R	B	R	E	E	Su acción se retarda algunos minutos debido a la película protectora de cromato.
Batería electrolito sólido	Poli (2 vinil piridina)	Li I	Li	2,8	120	300	M	M	B	E	E	Corriente muy pequeña. Para marcapasos.
<b>Pilas de litio</b>	(CF) <sub>n</sub> β-MnO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CuS C Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> CuO SFe S <sub>2</sub> Fe Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BI, Li B F <sub>4</sub> LiClO <sub>4</sub> (PC+ DME) AN, LiBr THF, DME, Li SOC <sub>2</sub> (cloruro de tionilo inorgánico) (PC+ TMF) (LiClO <sub>4</sub> ) dioxolano AN, THF, LiAsF <sub>6</sub> AN, THF, Li AsF <sub>6</sub> dioxolano TNF, LiClO <sub>4</sub>	Li Li Li Li Li Li Li Li Li Li Li Li Li	3,2 3,0 3,4 2,15 3,4 3,2 1,6 1,7 1,8 1,5 1,6 3,5	580 275 235 141 400 400 300 290 450 140 160 240	650 550 447 300 800 820 700 450 800 440 520 650	R R R R M M M R R R R R	R R R R R B M M R B E	R R R R B B B B B B E	E B B B E E B B B B E	«Bl»→«Buty radiacione». Dos años de vida a 20°C. PC→Carbonato de propileno. AN→«Acetonurile» DME→Dimetoxietano Vida de hasta unos 10 años Utilización en marcapasos, vida de unos 15 años. Alta impedancia. Para marcapasos. Muy alta vida almacenamiento (> 10 años). THF→ Tetrahidrofurano. La tensión de trabajo disminuye con la temperatura. Tensión de trabajo baja. Está sustituyéndose por Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> o mezclas de ambos. Alta vida almacenamiento incluso a 60°C. Productos tóxicos. Manejar con precaución.	
<b>Acumuladores</b>												
Plomo-ácido	PbO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Pb	2,0	10-60	30-70	E	B	E	R	B	Comúnmente usada como batería en los automóviles.
Plomo-ácido (precintado)	PbO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Pb	2,0	10-30	20-70	B	B	E	R	B	
Níquel-hierro	NiOOH	KOH mezcl. con LiOH	Fe	1,5	20-40	30-80	R	R	B	B	B	Está siendo sustituida por la níquel-cadmio.
Níquel-cadmio	NiOOH	KOH mezcl. con LiOH	Cd	1,2	10-30	10-60	R	B	B	B	B	Modelo abierto; pueden regenerarse aun después de una descarga total. Duración muy grande. Caras.
Níquel-cadmio (precintado)	NiOOH	KOH mezcl. con LiOH	Cd	1,2	20-40	20-70	R	E	B	B	B	La más conveniente para equipos portátiles.
Sistema plata-cinc	Ag <sub>2</sub> O	KOH	Zn	1,7	70-130	80-250	M	E	E	B	B	Aplicaciones en cohetes y aplicaciones especiales.
Sistema plata-cadmio	AgO	KOH	Cd	1,4	60	166	M	E	B	B	B	Se han desarrollado modelos cilíndricos y tipo botón.
Sistema níquel-cinc	NiOOH	KOH (ZnO)	Zn	1,6	70-80	250	R	E	B	E	B	Aplicación en carritos de golf.
Sistema dióxido de manganeso	MnO <sub>2</sub>	KOH (ZnO)	Zn	1,6	15-20	40-60	B	E	R	B	B	Se emplean para receptores portátiles de televisión.
Sistema de mercurio	HgO	NaOH (ZnO)	Zn	1,35	90-150	300-500	R	M	E	R	B	Se usa para las de flash. Poca pérdida de capacidad en reposo.
Sistema cinc-aire	O <sub>2</sub>	KOH (ZM)	Zn	1,3	30-180	90-210		B	B	R	R	Uso futuro si se mejora, en tracción

Tabla 2. Características generales de las pilas y acumuladores comerciales. E: Excelente. B: Bueno. R: Regular. M: Malo.



la de mercurio en la misma situación que las alcalinas respecto a las Leclanché, si bien el nivel de sustitución actual es menor. Como en el caso anterior, el gran problema de las pilas de plata es su precio en comparación con las de mercurio. No obstante se fabrican pilas muy pequeñas de óxido de plata (I) tipo botón para su empleo en audífonos y relojes eléctricos.

## Pilas de litio

La incorporación del litio como material electrodico en la construcción de pilas ha sido el mayor avance conseguido en este campo en los últimos años. El litio posee uno de los potenciales redox más altos, permitiendo la fabricación de pilas con tensiones de funcionamiento elevadas.

Es de destacar la tendencia de los fabricantes a producir sistemas cuyas tensiones de trabajo sean de 1,5 voltios o ligeramente superiores. La razón es que la práctica totalidad de equipos alimentados por fuentes portátiles han sido preparadas para funcionar con una tensión de entrada múltiplo de 1,5 voltios debido a la popularidad de la pila Leclanché en un principio, y a una comprensible inercia en los diseños más tarde. De esta forma, una pila de 2,5 voltios, por ejemplo, puede no ser comercialmente rentable. El litio es capaz de ofrecer pilas con tensiones superiores a 3 voltios; es decir, capaces de suplir cada una a dos pilas estándar.

El diseño y fabricación de pilas de litio conlleva evitar la presencia de agua en el electrolito. El potencial teórico de descomposición del agua es 1,23 voltios a cualquier pH; las pilas de 1,5 voltios son posibles debido a las sobretensiones de descarga en los electrodos, los cuales, como se ha comentado, son a veces modificados para incrementarla aún más. Sin embargo el litio tiene un potencial de reducción respecto al hidrógeno de -3,05 voltios, por lo que descompone el agua desprendiendo hidrógeno; por ello el desarrollo de pilas de litio ha sido posible cuando se han conseguido electrolitos no acuosos de aceptable conductividad iónica. A pesar de todo, las conductividades conseguidas son en general inferiores, por lo que estas pilas suelen tener una apreciable resistencia interna que hace que su comportamiento en alto régimen de descarga, salvo excepciones, no sea tan bueno como en otros sistemas.

Es de destacar en estas pilas su densidad de energía másica y volumétrica, que alcanza valores muy altos. Algunas de ellas presentan también notables propiedades respecto a su vida de almacenamiento y comportamiento a altas o bajas temperaturas.

Existe una gran variedad de sistemas de litio con diferentes electrolitos y materiales catódicos, muchos de ellos comercializados. En la tabla resumen de final del capítulo se pueden ver los ejemplos más importantes. Obsérvese la tendencia a comercializar sistemas en torno a 1,5 ó 3 voltios en funcionamiento.

## CONCLUSION

Se ha presentado en este trabajo una visión general del mercado actual de baterías primarias (no recargables). La lista, como se puede ver es bastante amplia y, en la práctica, se puede encontrar una pila adecuada para cualquier aplicación usual. En la mayoría de los casos el factor de mayor importancia será el precio, y por tanto se elegirá una pila Leclanché o quizás alcalina. No obstante, habrá ocasiones en que se exijan al sistema unas prestaciones inalcanzables por éstas, y será el momento de seleccionar

alguna otra. Este punto puede ser importante cuando el equipo a utilizar sea caro, o se desee tener la certeza de que funcionará al cabo de un tiempo dado, o bien que su consumo sea elevado o necesite una alimentación con picos de corriente altos.

En resumen, se trata de comprender que un pequeño gasto adicional al comprar una pila puede resultar rentable a la larga en el rendimiento o duración del equipo. ●

## BIBLIOGRAFIA

Gran parte de la información presentada está extraída de catálogos y folletos de casas comerciales. Para un estudio más profundo se recomiendan:

- [1] «Lithium batteries»; J.P. Gabano ed., Academic Press, N. York (1983).
- [2] NATO Conference Series VI: «Materials for advanced batteries» D.W. Murphy, J. Broadhead y B.C.M. Steele eds., Plenum Press, N. York (1980).
- [3] C.L. Mantell, «Batteries and energy systems», McGraw Hill, N. York (1970).

---

**José Manuel Otón Sánchez.** *Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Murcia en 1973. Doctor en Química por la Universidad Complutense de Madrid en 1976. Ha trabajado en investigación en distintos campos de la Química Física en el Instituto «Rocasolano» del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y en el Departamento de Química de la Universidad de Maryland (USA).*

---

---

**Ignacio Ojeda Ortega.** *Ingeniero Superior de Telecomunicación. Realizó su proyecto Fin de Carrera sobre este tema.*

---

---

**José Antonio Martín Pereda.** *Ingeniero de Telecomunicación y Licenciado en Ciencias Físicas en junio de 1967. Realizó los estudios de doctorado en el Departamento de Física, en el Grupo de Electrónica Cuántica, de la Colorado State University de Fort Collins, Colorado, de 1968 a 1971. Doctor Ingeniero de Telecomunicación en junio de 1971. Catedrático y Director del Departamento de Tecnología Electrónica y Electrónica Cuántica de la E.T.S. de Ingenieros de Telecomunicación, de Madrid, desde Diciembre de 1975. En la actualidad es Vicerrector de Investigación de la Universidad Politécnica de Madrid.*

*Ha publicado artículos y presentado ponencias en un gran número de Congresos Internacionales, casi todos ellos basados en el estudio de los cristales líquidos como medios electro-ópticos para modulación y deflexión y en sus posibles aplicaciones dentro del campo de las Comunicaciones Ópticas.*